

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-168743

(43)Date of publication of application : 02.09.1985

(51)Int.Cl.

C08L 29/04
G02B 1/04
// C08J 5/18
C08J 7/00
C09B 31/30
G02B 5/20
G02B 5/30

(21)Application number : 59-024312

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1984

(72)Inventor : MATSUO TADASHI

INOUE JUNKO

HIRASAWA YUTAKA

(54) COLORED POLYVINYL ALCOHOL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: A colored PVA film having excellent durability, useful as a polarizing plate exhibiting great polarizing ability and excellent contrast, obtained by coloring a PVA film with, as a free acid, a specified water-soluble azo compound or its copper complex salt.

CONSTITUTION: A polyvinyl alcohol (PVA) film colored with, as a free acid, a water-soluble azo compound of formula I or its copper complex salt. In the formula I, A is shown by formula II or III (where R1 is H, OH, etc.; R2 is H, an alkyl of 1W2C, etc.; R3 is H or an alkoxy of 1W2C; n is 0 or 1); B is shown by formula IV or V (where R4 is H, OH, etc.; R5 is H, an amino, etc.; R6 is H, sulfone, etc.; R7 is OH, etc. in the o- or p-position to the azo group; p is 0 or 1; q is 0, 1 or 2); X is nitro, an amino, etc.; K is shown by formula II; and m is 0 or 1. Among the compounds of formula I, the compounds of formula VI (where X is H, etc.; Y is methoxy, etc.; A is H, etc.; B is H, etc.; the position of the group of formula VII is 6 or 7) is excluded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-168743

⑤Int.Cl.	識別記号	厅内整理番号	③公開 昭和60年(1985)9月2日
C 08 L 29/04		6946-4J	
G 02 B 1/04		8106-2H	
// C 08 J 5/18	CEX	7446-4F	
7/00	CEX	7446-4F	
C 09 B 31/30		7433-4H	
G 02 B 5/20		7529-2H	
5/30		7529-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

④発明の名称 着色されたポリビニルアルコール系フィルム

⑤特 願 昭59-24312

⑥出 願 昭59(1984)2月14日

⑦発明者 松尾 正 鴻巣市宾田475-2

⑧発明者 井上 順子 川口市中青木3-1-16

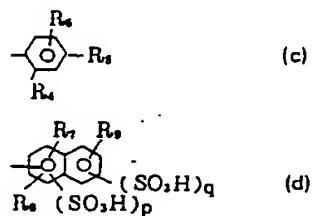
⑨発明者 平沢 豊 大宮市東大宮3-8-24

⑩出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1-11-2

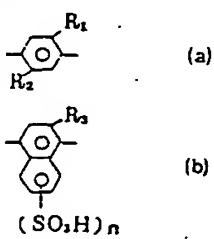
⑪代理人 弁理士 竹田 和彦

明細書

アシルアミノ基又はウレイド基を、R₄は水素原子又はC₁～C₂のアルコキシ基を、nは0又は1をそれぞれ表わす)
Bは式(c)又は式(d)で表わされる基を、

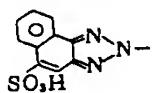


(式(c)及び(d)においてR₄は水素原子、水酸基、C₁～C₂のアルキル基、C₁～C₂のアルコキシ基、アミノ基、C₁～C₂のアシルアミノ基又はウレイド基を、R₅は水素原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、C₁～C₂のアルコキシ基又は-N<^{R10}基(R₁₀及びR₁₁は各々独立にC₁～C₂のアルキル基又は水酸基で置換されたC₁～C₂のアルキル基を表わす)をR₄は水素原子、C₁～C₂のアルコキシ基、カルボキシル基又はスルホン酸基を。

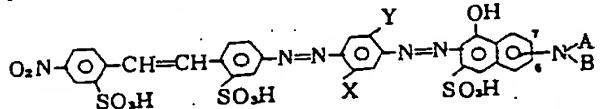


(式(a)及び(b)においてR₁は水素原子、水酸基、C₁～C₂のアルキル基又はC₁～C₂のアルコキシ基を、R₂は水素原子、C₁～C₂のアルキル基、C₁～C₂のアルコキシ基、C₁～C₂の

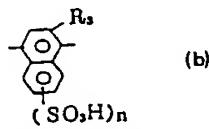
R_1 はアゾ基に対して α -位又は β -位にある水酸基又はアミノ基を、 R_4 は水素原子、カルボキシル基又は $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基を、 R_5 は水素原子、水酸基、アミノ基、メチルアミノ基、 β -ヒドロキシエチルアミノ基、 $C_1 \sim C_2$ のアシルアミノ基又はフェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、カルボキシル基、スルホン酸基又は塩素原子によって置換されていてよいフェニルアミノ基又はベンゾイルアミノ基を、 p は 0 又は 1 を、 q は 0,1 又は 2 をそれぞれ表わす) X はニトロ基、アミノ基又は



式(a)の基を、 m は 0 又は 1 をそれぞれ表わす。但し次式で表わされる化合物を除く。

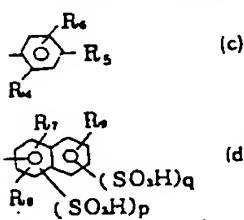


(上式において X は水素原子、メチル基、



(式(a)及び(b)において R_1 は水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基又は $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、又は $C_1 \sim C_2$ のアシルアミノ基又はウレトイド基を、 R_2 は水素原子、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基又は $C_1 \sim C_2$ のアシルアミノ基又はウレトイド基を、 R_3 は水素原子又は $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基を、 n は 0 又は 1 をそれぞれ表わす)

B は式(c)又は式(d)で表わされる基を、



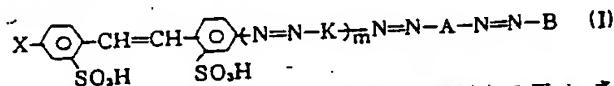
(式(c)及び(d)において R_4 は水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基、アミノ基、 $C_1 \sim C_2$ のアシルアミノ基又はウレトイド基を、 R_5 は水素原子、水酸基、アミノ基、イド基を、 R_6 は水素原子、水酸基、アミノ基、

メトキシ基又はエトキシ基を、 Y はメトキシ基又はエトキシ基を、 A は水素原子又はメチル基を、 B は水素原子、メチル基、 $-C_2H_4OH$ 基、 $-COO-$ 基、又は $-SO_3H$ 基を表わし、 $-N^A-B$ 基の位置は 6 又は 7 位である)

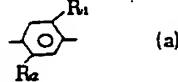
で表わされる水溶性アゾ化合物又はその銅錯塩によって着色されたポリビニルアルコール系フィルム。

3. 発明の詳細な説明

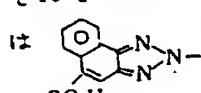
本発明は水溶性アゾ化合物によって着色されたポリビニルアルコール系フィルムに関する。更に詳しくは遊離酸として式



[式(I)において A は式(a)又は式(b)で表わされる基を、

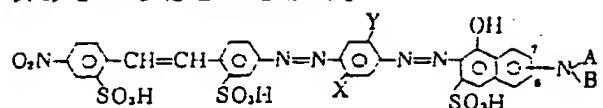


カルボキシル基、 $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基又は $-N^A-R_{10}$ 基 (R_{10} 及び R_{11} は各々独立に $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、又は水酸基で置換された $C_2 \sim C_3$ のアルキル基を表わす)を、 R_4 は水素原子、 $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基、カルボキシル基又は $C_1 \sim C_2$ のアルキル基を、 R_5 はアゾ基に対して α -位スルホン酸基を、 R_6 はアゾ基に対して α -位にある水酸基又はアミノ基を、 R_7 は水素原子、カルボキシル基又は $C_1 \sim C_2$ のアルコキシ基を、 R_8 は水素原子、水酸基、アミルアミノ基、 β -ヒドロキシエチルアミノ基、 $C_1 \sim C_2$ のアシルアミノ基又はフェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、カルボキシル基、スルホン酸基又は塩素原子によって置換されていてよいフェニルアミノ基又はベンゾイルアミノ基を、 p は 0 又は 1 を、 q は 0,1 又は 2 をそれぞれ表わす) X はニトロ基、アミノ基又は



基を、 K は前記の式(a)の基を、 m は 0 又は 1 をそれぞれ表わす。但し次式で

表わされる化合物を除く。



(上式においてXは水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、Yはメトキシ基又はエトキシ基を、Aは水素原子又はメチル基を、Bは水素原子、メチル基、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 基、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 基、又は $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 基を表わし、 $-\text{N}^{\text{A}}-\text{B}$ 基の位置は6又は7位である)

で表わされる水溶性アゾ化合物又はその銅錯塩によって着色されたポリビニルアルコール系フィルムに関する。

偏光板(膜)は従来よりサングラス、ゴーメル等の光学器機に使用されていたが、電卓、腕時計等の液晶表示装置に偏光板が用いられるようになって、その重要性が見直されている機能性材料の1つである。液晶表示装置に使用される偏光板としてはその偏光性即ちコントラストが優れるが故にもっぱらヨウ素で着色されたポリ

ているが、その偏光能が小さい為文字等のコントラストが低いが故に、広範囲に使用されるには至っていない。このような情況において本発明者らは総意研究の結果、遊離酸として、式(I)で表わされる水溶性アゾ化合物またはその銅錯塩で染色されたPVA系フィルム、殊にその染色の前または後または染色と同時に一軸延伸することによりえられた染色PVA系フィルムが耐久性に優れ、かつ偏光能が大きくコントラストの優秀な偏光板として使用されることを見出し本発明を、また偏光板能を必要としない分野例えば液晶テレビ用カラーフィルター、ビデオ用撮像カラーフィルター等についても耐久性特に耐光性、耐熱性等の優れたカラー光学フィルターの需要が大きくなっているが、この様な分野にも式(I)の化合物で染色されたPVA系フィルムは利用出来る。光学フィルターとして用いる時は延伸する必要はないが、フィルムの強度、耐久性等の点より染色前、染色後または染色と同時に二軸同率または二軸異率で延伸し

ビニルアルコール(以下PVAと略す)が使用されてきた。しかし、電卓、腕時計等の小型物品への応用から始った液晶表示装置も電子技術の進歩により大型物品への応用が計られ自動車のインパネ、液晶テレビ、計測器、マイコンやワープロのディスプレー等高性能大型物品へとの使用範囲が拡大され、液晶表示装置の耐久性、とりわけその一部を構成する偏光板の耐久性が益々要求されるに至っている。

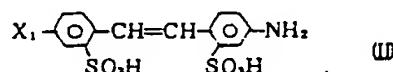
前記したヨウ素で着色されたPVAからなる偏光板の欠点はその耐久性の不足にあり、特に耐湿熱、耐熱性が悪い為、高性能物品用の液晶表示装置にはその使用が制限されているのが実状である。さらに液晶表示装置の薄型化設計の要望に従って、偏光板と透明電極を一体加工する必要が増大しているがヨウ素で着色されたPVAはその加工時の耐熱性が不十分な為、薄型加工が困難である。

一方、耐久性が優れ、かつカラー表示の出来る偏光板素子として染料を用いた偏光板が知られ

てもよい。

本発明に使用される遊離酸として式(I)で表わされる化合物及びその銅錯塩は一般的には、次の方法によって製造出来る。

即ち式



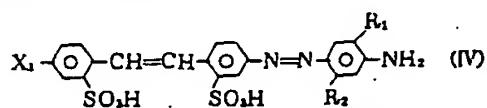
(式(II)中、 X_1 はニトロ基又は $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ 基を表わす。)

で表わされる化合物をジアゾ化し、式



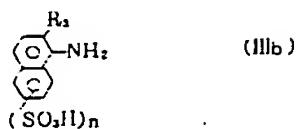
(式(IIIa)中、 R_1 および R_2 は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物をカップリングし、式



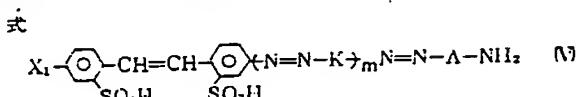
(式(IV)中、 X_1 、 R_1 および R_2 は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を製造する。次に式(IV)または式(V)で表わされる化合物をジアゾ化し、式(IIIa)または式(IIIb)



(式(IIIb)中、R₁およびnは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物とカップリングし、式

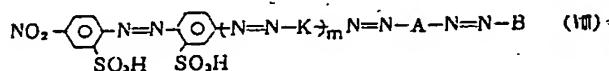


(式M中、X₁、K、A、およびmは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を製造し、このものをさらにジアゾ化し、式

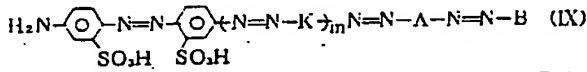


酸銅等を用い銅錯塩化する事により式(VII)の銅錯塩を製造する。前記と同様に製造した式(I)のXがニトロ基である式



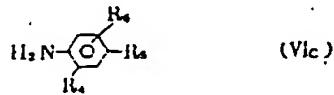
(式(VII)中、K、m、AおよびBは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を硫化ソーダ等で還元して式



(式(IX)中、K、m、AおよびBは前記と同じ意味を表わす。)

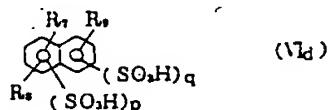
で表わされる化合物を製造し、必要に応じてさらに硫酸銅等による銅錯塩化により式(X)の銅錯塩を製造する。又別の方法として式



(式(VIc)においてR₁、R₅及びR₄は前記と同じ

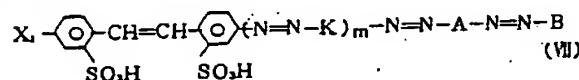
(式(VIc')においてR₄は前記と同じ意味を、R'₁は前記のR₁と又R'₁は前記のR₁と同じ意味を表わすがR'₁、R'₁のうち少なくとも1つR'₁について水酸基又はアミノ基であるか又はR'₁については水酸基、アミノ基又は-N(R₁₀)₂（R₁₀は前記と同じ意味を表わす）であるものとする)

または式



(式(VIId)中、R₇、R₈、R₉、pおよびqは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物とカップリングし、式

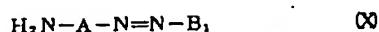


(式(VII)中、X₁、K、m、AおよびBは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を製造し、必要に応じて値

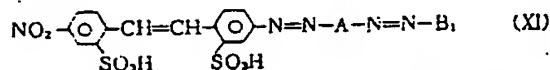
意味を表わす。)

で表わされる化合物をジアゾ化し式(IIIa)または式(IIIb)で表わされる化合物とカップリングし、式(IX)



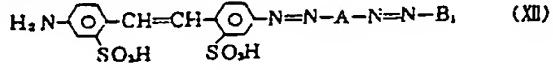
(式(X)中、Aは前記と同じ意味をB₁は前記の式(c)で表わされる基を表わす)

で表わされる化合物を製造し、さらに式(X)を4,4'-ジニトロスチルベン-2,2'-ジスルホン酸とアルカリ性で結合し、更にグリセロール等により還元し、式



(式(XI)中、AおよびB₁は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を製造し、必要に応じて、硫酸銅等により銅錯塩化し、式(XI)の銅錯塩を製造し、さらに必要に応じて式(XI)を硫化ソーダ等により還元し、式



(式(XII)中、AおよびB₁は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物を製造し、必要に応じて、硫酸銅等により銅錯塩化し式(XII)の銅錯塩を製造する。

もちろん、これ以外の製造ルートによつても式(I)で表わされる化合物およびその銅錯塩は製造出来る。

式(I)の化合物は通常ナトリウム塩として利用するが、それらは遊離酸として、あるいは、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン類、エタノールアミン類の塩としても利用する事が出来る。

式(IIIa)で表わされる化合物の具体的な例としては2-メトキシ-5-メチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、アニリン、2,5-ジメチルアニリン、m-トルイジン、3-アセチルアミノアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン、2-メトキシ-5-ウレトイドアニリン、3-ウレイド

アニリン、2-エトキシ-5-アセチルアミノアニリン、2-エトキシ-5-ウレイドアニリン等が挙げられ、式(IIIb)で表わされる化合物の具体的な例としては、2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-メトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-エトキシ-1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン、2-メトキシ-1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸等が挙げられ、式(VIc')で表わされる化合物の具体的な例としては、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、サリチル酸、3-ウレイドアニリン、m-フェニレンジアミン、m-アミノフェノール、フェノール、3-アミノアセトアニリド、3-ジエチルアミノアセトアニリド、3-ジ(β-ヒドロキシエチル)アミノアセトアニリド、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン、2-メトキシ-5-ウレトイドアニリン、2-エト

キシ-5-アセチルアミノアニリン、2-エトキシ-5-ウレイドアニリン、m-トルイジン、2,5-ジメチルアニリン等が挙げられ、式(VId)で表わされる化合物の具体的な例としては、5-アミノサリチル酸、p-アニシジン-3-スルホン酸、アニリン-3-スルホン酸、p-アミノ安息香酸、p-アニシジン、p-エトキシアニリン、p-アニシジン-2-スルホン酸等が挙げられ、式(VIe)で表わされる化合物の具体的な例としては、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下J酸と略す。)、N-フェニルJ酸、N-メチルJ酸、N-アセチルJ酸、N-メチル-N-アセチルJ酸、N-ベンゾイルJ酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル)J酸、N-(3-または4-スルホフェニル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸、N-(4-アミノベンゾイル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸、N-(4-ヒドロ

ドロキシ-3-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(4-ニトロフェニル)J酸、N-(4-アミノ-3-メチルベンゾイル)J酸、N-(3-または4-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(3-または4-スルホベンゾイル)J酸、N-(β-ヒドロキシエチル)J酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下T酸と略す。)、N-メチルT酸、N-アセチルT酸、N-(3-または4-カルボキシベンゾイル)T酸、N-(3-または4-スルホベンゾイル)T酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル)T酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)T酸、N-(4-メチルベンゾイル)T酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル)T酸、N-(4-ニトロベンゾイル)T酸、N-(3-または4-スルフフェニル)T酸、N-(4-ニトロフェニル)T酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)T酸、N-(β-ヒドロキシエチル)T酸、N-(p-

メチルフェニル)アミノ、N-ベンゾイルアミン、N-メチル-N-アセチルアミン、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-3,6-ジスルホン酸(以下H酸と略す。)、N-アセチルH酸、N-ベンゾイルH酸、N-(p-トルエンスルホニル)H酸、N-(ベンゼンスルホニル)H酸、N-(p-クロルベンゾイル)H酸、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-3,5-ジスルホン酸(以下K酸)、N-アセチルK酸、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-5,7-ジスルホン酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3,6-ジスルホン酸、N-(p-メチルフェニル)J酸、1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、2-エトキシナフチルアミン-6-スルホン酸、2-メトキシナフチルアミン-6-スルホン酸、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、2-エトキシナフチルアミン、2-ナフトール-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン

する染浴中に0℃ないし70℃好ましくは30～45℃でPVA系フィルムを浸漬して染色し次いで必要に応じてホウ酸処理し、乾燥する。該フィルムに偏光機能を付与させる場合には、染色前、染色後または染色中に一軸方向に2倍以上特に好ましくは2.5～4倍延伸する。染色前又は染色後に延伸する場合には湿式延伸の他に乾式条件(通常常温ないし180℃の範囲)で行ってもよく、また染色と同時に延伸する場合には染浴中で0～70℃好ましくは30～45℃で延伸する。

次に原液染色後製膜する方法は、まずPVA系基材(樹脂)を水、有機溶媒、水-アルコール混合溶媒等の溶媒に溶解し、染料を添加し、原液染色を行う。この染色原液を流延法、溶液塗布法、押出法等によって製膜し、染色フィルムを製造する。このようにしてえられた染色フィルムに偏光機能を付与させる場合には該染色フィルムを前記同様の湿式または乾式条件で一軸方向に延伸する。

-7-スルホン酸等がそれぞれ挙げられる。

本発明におけるPVA系基材としては、通常のPVAの他不飽和カルボン酸又はその誘導体、不飽和スルホン酸又はその誘導体、炭素数2～30のα-オレフィン等で約1.5モル%共重合変性された変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール、エチレン含量15～55モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケシ化物等が挙げられる。そしてこれらは吸収フィルター、偏光板製造の為にはフィルム状で用いられる。染色したPVA系フィルムの製造法としては、成型されたPVA系フィルムそのものを染色する方法、PVA系樹脂の溶液に染料を添加し、原液染色後製膜する方法等を挙げる事が出来る。まずPVA系フィルムの一般的な染色方法及び延伸法について説明する。

式(I)のアゾ化合物又はその銅錯塩及び必要に応じて無機塩、界面活性剤等の染色助剤を含有

ここで一軸延伸とは完全に一軸方向にのみフィルムを延伸する(自由幅-軸延伸)他、延伸方向に直角の方向にも幅方向の収縮を防止する為若干の延伸を行う事(一定幅-軸延伸)をも意味する。

またフィルムの染色法としては前記したような浸漬による染色又は原液染色による染色法が一般的であるが印捺糊を調製しこれをフィルムに捺染し、加熱して内部拡散により染着させる方法を採用する事も出来る。

式(I)で表わされる水溶性アゾ化合物又はその銅錯塩を単独で使用するほか他の染料と配合することにより種々の色相に染色されたPVA系フィルムを製造する事ができる。特に多用されるグレー又はブラック用の配合成分として式(I)の水溶性アゾ化合物又はその錯塩を使用した場合すぐれた偏光能又は吸収特性を示す染色フィルムがえられる。

この様にして製造された染色フィルムはそのまま使用される他耐久性を要求される分野におい

てはポリエスチル、塩化ビニール、酢酸トリアセテート、アクリル樹脂等の支持フィルムを接着したり特殊アクリル樹脂等を染色されたPVA系フィルムにコーティングして吸収フィルター又は偏光板として使用に供される。

本発明の染色されたPVA系フィルムは前記したように一般の光学フィルターとして利用される他、一軸延伸処理によって偏光機能を付与されたものは偏光特性の優れた耐久性のあるカラー偏光膜として大きな利用価値があるものである。

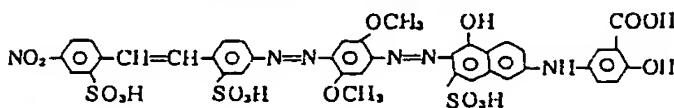
以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、フィルムの透過率は波長380~740nmの範囲で求めた視感透過率で示し、Y₁は単板Y_{II}は二枚の偏光フィルムを同軸が互いに平行になるように配置した場合、Y_Iは二枚の偏光フィルムを同軸が互いに直交になるように配置した場合の値を示し、偏光特性の尺度として次式による平均偏光率を用いた。

$$\text{平均偏光率} \rho = \sqrt{\frac{Y_{II} - Y_I}{Y_{II} + Y_I}}$$

感透過率は単板(Y₁)で38.5%、二枚平行位(Y_{II})で25.1%、二枚直交位(Y_I)で3.8%でありこの時の平均偏光率ρは上式により85.8%であり優秀な偏光特性を示した。

実施例2.

PVAフィルム(厚さ75μ)を大きさ30mm×70mmに切断し40℃の温水中で約3.5倍に延伸し、延伸状態を保持した状態で式



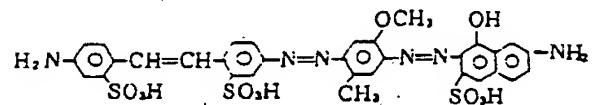
で表わされるジスアゾ化合物0.8部を含む染浴800部に長漬染色し、水洗・ホウ酸水処理・水洗を行った。膜表面の水滴を涙紙で十分除去した後60℃の温風乾燥器で乾燥する事により緑青色の染色フィルムを得た。

このフィルムのλ_{max}は610nmで視感透過率はY₁:36.9%、Y_{II}:24.6%、Y_I:4.4%であり平均偏光率ρ=83.4%であった。

尚実施例において部は重量部を、そして百分率は重量百分率を表わす。又スルホン酸基、カルボキシル基は遊離酸の形で表わすものとする。

実施例1.

式



で表わされるジスアゾ化合物1部、芒硝2.5部を水1000部に溶解し、40℃±1℃の染浴となし、片面を酢酸トリアセテートで接着保持した4倍延伸PVAフィルム(大きさ30mm×50mm)をこの染浴に5分間長漬染色し、水洗後60℃で温風乾燥機で乾燥して青色に染色されたPVAフィルムを得た。この染色フィルムを日立307型カラーナライザーの試料側に、無色の一軸延伸PVA(三酢酸セルロース接着支持)フィルムを補償側におき、単板、二枚の平行位フィルム及び二枚の直交位フィルムの透過率を測定した。染色フィルムのλ_{max}(吸収最大波長)は619nm、視

実施例3~19.

実施例1とほぼ同様な方法で、PVA延伸フィルムを次表で示される化合物で染色する事により染色フィルムを製造した。

表中X、A、B、m、Kは式(I)における基または数を表わす又「銅化の有無」の欄において「Cu」とかいてあるものは銅錯塩であることを示す。(以下の表において同じ)

実施例	X	A	B	m/K	銅化の有無
3	NO ₂			0/-	-
4	NH ₂			0/-	-
5	NO ₂			0/-	-
6	-			0/-	-

実施例	X	A	B	m/K	鋼化の 有無
7	NO ₂			0/-	-
8	-			0/-	-
9	NH ₂			0/-	Cu
10	NO ₂	-		0/-	Cu
11				0/-	Cu
12	NO ₂			0/-	-
13	-			0/-	-

実施例	X	A	B	m/K	鋼化の 有無
14	NO ₂			0/-	-
15	-	-		0/-	-
16	-	-		0/-	-
17				0/-	-
18	NO ₂			0/-	-
19	-			0/-	-

前記実施例でえられた染色フィルムについて実施例1と同様な方法でλ_{max}、透過率Y_I、Y_{II}、Y_{III}を

測定し、Y_{II}、Y_{III}より求めた平均偏光率δを次表に掲げた。

実施例	フィルムの 色相	λ _{max} (nm)	单板透過率(Y _I), %	平均偏光率(δ), %
3	紫 色	584	39.6	81.4
4	鮮明青色	606	40.5	79.7
5	紫 色	560	35.9	74.8
6	青 色	635	42.6	66.7
7	-	660	25.7	77.5
8	-	615	50.1	81.4
9	-	650	34.7	74.1
10	青緑 色	655	43.9	74.7
11	綠 色	(635) 620	32.4	59.9
12	藍 紺 色	490	63.2	42.5
13	藍 色	450	66.5	31.3
14	綠 色	(415) 608	33.0	85.6
15	紫 色	558	42.0	79.3
16	藍 色	452	63.2	39.2
17	青 色	598	41.3	59.2
18	赤 色	532	42.7	66.5
19	青 色	590	49.9	75.1

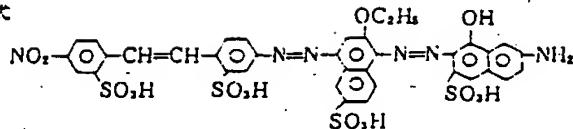
実施例20～27

実施例2とほほ同様な方法で、PVAフィルムを延伸し、次表で示される化合物で染色する事により染色フィルムを製造した。表中X、A、B、m、Kは式(J)における基または数を表わす。

実施例	X	A	B	m/K	鋼化の 有無
20	NO ₂			0/-	-
21	NH ₂			0/-	Cu
22	NO ₂	-		0/-	-
23	-	-		0/-	-
24	-			0/-	-

実施例 28.

式



で表わされるジスアゾ化合物 0.4 部を水 400 部に溶解し、芒硝 1.0 部を添加し、染浴温度を 40 °C に保持し、その中に PVA フィルム（厚さ 7.5 μ、大きさ 40 mm × 30 mm）を浸漬し、搅拌下で約 2 分間染色する。染色後フィルムを水洗し、40 °C の 5% ホウ酸水溶液中で約 3.5 倍に一軸延伸する。延伸状態を保持したまま水洗した。フィルム表面の水分を汎紙で十分除去した後、60 °C の熱風乾燥器で 3 分乾燥し適当な大きさにフィルムをカットし、透過率を測定した。

フィルムは深味青色を呈し、 λ_{max} は 627 nm で視感透過率は Y_1 : 37.3 %, Y_{11} : 23.0 %, Y_2 : 3.7 % で平均偏光率 α は 84.9 % であった。

実施例 29～36.

実施例 28 とほぼ同様な方法で PVA フィルムを

実施例	X	A	B	m/K	偏光の有無
25	NO ₂			0/-	-
26	-			1/-	-
27	-	-		0/-	-

前記実施例でえられた染色フィルムの光学特性値は次表に示す通りである。

実施例	フィルムの色相	λ_{max} , nm	単板透過率(Y_1), %	平均偏光率(α), %
20	赤味青色	608	43.2	77.1
21	緑青色	622	38.6	78.9
22	赤紫青色	(406) 552	30.7	87.8
23	赤色	530	37.8	64.5
24	紫色	585	40.2	81.7
25	鮮明青色	603	42.0	78.2
26	赤味青色	590	42.7	81.4
27	紫色	562	36.3	72.8

次表の化合物で染色し、その後延伸する事により偏光フィルムを製造した。表中 X, A, B, m, K は式(I)における基または数を表わす。

実施例	X	A	B	m/K	偏光の有無
29	NO ₂			0/-	-
30	-			0/-	-
31	-			0/-	-
32	-			0/-	Cu
33				0/-	-
34	NH ₂			0/-	-

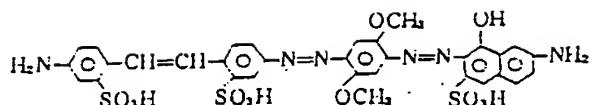
実施例	X	A	B	m/K	偏光の有無
35	NO ₂			0/-	-
36	NO ₂			0/-	-

前記実施例でえられた染色フィルムの光学特性値は次表に示す通りである。

実施例	フィルムの色相	λ_{max} , nm	単板透過率(Y_1), %	平均偏光率(α), %
29	赤味青色	590	37.8	61.0
30	赤味青色	616	38.4	88.9
31	紫色	(405) 571	24.9	91.5
32	青緑色	657	50.0	55.7
33	緑色	672	50.4	49.7
34	赤味青色	595	39.0	81.1
35	褐色	468	65.2	36.8
36	褐色	490	64.2	43.2

実施例 3.7.

式



で表わされるジスアゾ化合物 3.0 部を水 3000 部に溶解させ、染浴を 40 ℃とし、その中に PVA フィルム (厚さ 7.5 μ、大きさ 30 mm × 70 mm) を浸漬し、搅拌下で染色しながら約 90 秒かけて 3.5 倍に一軸延伸した。水洗 - ホウ酸処理 - 水洗後膜表面の水滴を除去し、60 ℃の温風乾燥器で約 5 分乾燥する。得られたフィルムは青色を呈し λ_{max} 621 nm で、視感透過率は Y_1 : 38.9 %、 Y_{II} : 26.0 %、 Y_1 : 4.0 %で平均偏光率 ρ は 85.6 % と高い値を示した。

実施例 3.8 ~ 4.6.

実施例 3.7 と同様な方法で、PVA フィルムを次表で表わされる化合物で延伸しながら染色する事により染色フィルムを製造した。表中、X、A、B、m、K は式(I)における基または数を表わす。

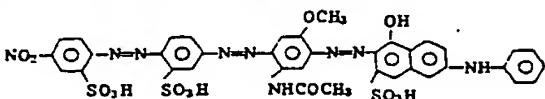
実施例	X	A	B	m/K	IR(C 有無)
38	NO ₂			0/-	-
39	-			0/-	-
40	-			0/-	-
41	NH ₂			0/-	-
42	-			0/-	Cu
43	-	-		0/-	Cu
44	-	-		0/-	Cu
45	-			0/-	-
46	-			1/OCH ₃	-

前記実施例でえられた染色フィルムの光学特性値は次表に示す通りである。

実施例	フィルムの色相	λ_{max} , nm	単板透過率(Y_1), %	平均透過率(ρ), %
38	鮮明青色	613	36.5	76.9
39	青色	601	26.6	92.8
40	赤色	532	42.6	67.2
41	青色	662	27.7	82.5
42	緑青色	634	43.0	71.0
43	青緑色	568	48.3	59.5
44	青緑色	659	50.5	60.0
45	青色	564	35.1	76.1
46	赤味青色	594	37.4	80.3

実施例 4.7.

ポリビニールアルコール (ケン化度 9.9.5 モル%) 150 部を 850 部の水に溶解し、これに式



で表わされるアゾ化合物 0.6 部、ホウ酸 0.1 部を含む水溶液 100 部を加えて混合し、この原液をエンドレスベルト状に流延して温度 80 ℃にて製膜する。このフィルムを 40 ℃の 5 % ホウ酸液中で約 3.5 倍に延伸し、水洗後、フィルム表面の水滴を十分に除去した後、60 ℃の熱風乾燥器で約 10 分間乾燥する。

得られたフィルムは λ_{max} 598 nm であり、鮮明青色を呈し、視感透過率は Y_1 が 39.7 %、 Y_{II} が 28.0 %、 Y_1 が 4.9 % であり、平均偏光率 ρ は 83.9 % であった。

実施例 4.8 ~ 5.3.

実施例 4.7 と同様な方法により次表で表わされる化合物で原液着色し、製膜、延伸し、染色フィルムを製造した。

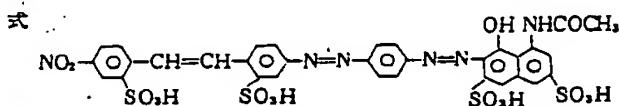
表中、X、A、B、m、K は式(I)における基または数を表わす。

実験例	X	A	B	m/K	酸化の 有無
48	NO ₂			0/-	-
49	-	-		0/-	-
50	-			0/-	Cu
51	-			0/-	-
52	-			0/-	-
53	-			0/-	Cu

前記実施例でえられた染色フィルムは次表に示す光学特性を有する。

実験例	フィルム の色相	λ_{max} , nm	単板透過率(Y ₁), %	平均偏光率(ϵ), %
48	紫色	560	38.0	77.8
49	鮮明青色	620	40.0	67.1
50	深緑色	632	44.5	74.6
51	紫色	560	44.5	66.9
52	紫色	562	36.2	70.4
53	青色	(627) 660	34.5	77.5

実施例 54.



で表わされるジスアゾ化合物 1.0 部を水 1000 部に溶解し、この染浴にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（エチレン含量 30 モル%、酢酸ビニル成分のケン化度 99 モル%）のフィルム（厚さ 75 μ、大きさ 70 mm × 50 mm）を浸漬し 40 °C で 5 分間染色する。染色後水洗し、膜表面

の水滴を十分ふき取り 80 °C の乾燥器で約 10 分間乾燥する。このフィルムは紫色を呈し、 λ_{max} は 560 nm であった。尚、染色後 40 °C のホウ酸溶液中で一軸方向のみならずそれと直交する方向にも延伸すると耐性の優れた紫色のフィルムとなつた。

実施例 55～61.

実施例 54 と同様な方法により次表に示す化合物で PVA 系フィルムを染色し、カラーフィルターを製造した。表中、X, A, B, m, K は式(I)IC における基または数を表わす。

実験例	X	A	B	m/K	フィルム [*] 基材	フィルム の色相
55	NO ₂			0/-	PVA	緑色
56	-			0/-	EVA	灰色, 6
57	-			1/-	EVA	青色

実験例	X	A	B	m/K	フィルム [*] 基材	フィルム の色相
58	NO ₂			0/-	PVA	緑色
59	-	-		0/-	PVA	赤色
60	-	-		0/-	PVA	赤色
61	-			0/-	PVA	緑色

* 1. PVA : ポリビニルアルコール

EVA : エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物